This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

```
53/68 ©Derwent
AN - 1986-322261 [49]
XA - C1986-139456
TI - Polyurethane elastomers prodn. - from polyoxyalkylene diol(s) chain
extenders and di:isocyanate cpds.
PA - (ASAG ) ASAHI GLASS CO LTD
NP - 2
NC - 1
PN - JP61238816 A 19861024 DW1986-49 8p *
AP: 1986JP-0079182 19860416
      JP94080105 B2 19941012 DW1994-39 C08G-018/48 6p
FD: Based on JP61238816
AP: 1985JP-0079182 19850416
PR - 1985JP-0079182 19850416; 1986JP-0079182 19860416
AB - JP61238816 A
Polyurethane elastomers are produced from (1) polyoxyalkylene type diols prepd.
by adding (1-a) mixed alkylene oxides comprising ethylene oxide (hereinafter
called EO) and propylene oxide (PO) and/or butylene oxide (BO) in the mixing
wt. ratio of EO to PO and/or BO being 60/40-90/10 to (1-b) bifunctional
initiators, which contain at least 80 wt.% of residues of EO and PO and/or Bo
in total, as high molecular wt. diol component, (2) chain extenders and (3)
diisocyanate cpds..
(1-b) includes pref. dihydroxy cpds. e.g. ethylene glycol, 1,4-butanediol. (1-
b) has molecular wt. of below 250. (I) has OH values of 25-120 (40-80). The
amt. of (2) (e.g. ethylene glycol) used 1-15 times mole to 1 mole of (1). The
amt. of (3) used is 0.8-1.2 mole to the total mole of (1) and (2).
ADVANTAGE - Polyurethane elastomers having relatively high mechanical physical
properties and excellent water resistance are produced from cheap
olyoxyalkylenediols. (8pp Dwg.No.0/0)
```

⑲ 日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

母 公 開 特 許 公 報 (A) 昭61-238816

@Int_Cl.4

識別記号

庁内整理番号

43公開 昭和61年(1986)10月24日

C 08 G 18/48

CHQ

7019-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

図発明の名称

ポリウレタン系エラストマーの製造方法

②特 顋 昭60-79182

20出 願 昭60(1985)4月16日

⑫発 明 者

小黒

薫 横浜市神奈川区三枚町543

79発 明 者

国 井

宜 明

横浜市緑区たちばな台2-3-41

砂発 明 者

土 居

孝夫

横浜市神奈川区三枚町543 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

旭 硝 子 株 式 会 社 弁理士 内 田 明

外1名

明細 書

1. 発明の名称

ポリウレタン系エラストマーの製造方法

2. 特許請求の範囲

 方法。

- (2) 2 官能性開始剤の分子量が約 250以下であることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項の方法。
- (3) (エチレンオキシド) / (プロピレンオキシドおよび/またはプチレンオキシド) の混合重量比が約80/40~80/20であることを特徴とする特許請求の範囲第1項の方法。
- 3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明はポリウレンタン系エラストマーの製造方法に関するものであり、特に特定の高分子量ジオールを使用したポリウレンタン系エラストマーの製造方法に関するものである。

【従来の技術】

高分子量ジオール、銀伸長剤、およびジイソシアネート化合物を必須原料として主として熱可塑性のポリウレタン系エラストマーを製造することは公知である。高分子量ジオールとしてポリオキシアルキレン系ジオール、特にポリオ

キシプロピレンジオールやポリ(オキシプロピ レン- オキシエチレン) ジオールを使用するこ とが知られている。これら高分子最ジオールは ポリオキシテトラメチレンジオールやポリェス テル系ジオールに比較して安価な製造コストで 得られるが、これを使用して得られるポリウレ タン系エラストマーは、抗張力や耐取耗性等の 超級的物性が不充分となる。たとえば、特開昭 52-33998 号公報にはオキシエチレン基合有母 15~50重量%のポリ(オキシプロピレン-オキ シェチレン)ジオールをジフェニルメタンジソ シアネートと1.4-プタンジオールと伴に反応さ せてポリウレタン系エラストマーを製造するこ とが記憶されている。このポリ(オキシプロピ レン・オキシエチレン)ジオールは2官能性期 始剤にプロピレンオキシドを付加させた後さら にエチレンオキシドを付加させて得られるプ ロック状コポリマーであるか、または2官能開 始剤にプロピレンオキシドとエチレンオキシド との混合物を反応させて得られるランダム状コ

チレン基合有量が増大する程、ポリオキシアル キレンジオールの親水性が高くなることが知ら れている。従って、高いオキシエチレン基合量 を有するポリオキシアルキレンジオールを使用 して得られるポリウレタン系エラストマーはそ の耐水性が極めて低くなるものと考えられる。 [問題点を解決するための手段]

本発明は、前述の問題点を解決すべくなされたものであり、安価なポリオキシアルキレンジオールを使用し、比較的高い機械的物性と耐水性に優れたポリウレタン系エラストマーを提供するものであり、下記の発明を要冒とするものである。

高分子量ジオール、鎖伸長剤、およびジイソシアネート化合物を必須原料としてポリウレタン系エラストマーを製造する方法において、高分子量ジオールとして、2官能性開始剤にエチレンオキシドとプロピレンオキシドおよび/またはブチレンオキシドとの混合物であってかつ(エチレンオキシド)/(プロピレンオキシド

ポリマーである。

[発明の解決しようとする問題点]

安価なポリオキシアルキレンジオールを使用 して、ポリオキシテトラメチレンジオールやポ リエステル系ジオールを用いて得られる高機械 的物性のポリウレタン系エラストマーに匹敵す る概観的物性を有するポリウレタン系エラスト マーを得ることができれば極めて有用である。 前配公知例に示されているように(特にその実 施例1の第1表参照)、ポリ (オキシプロピレ ン- オキシエチレン) ジオールのオキシエチレ ン基の割合が高くなるとポリウレタン系ェラス トマーの機械的物性は高くなる傾向にある。し かし、この実施例に示されている30重量%ある いは45位量%のオキシエチレン基を有するポリ (オキシプロピレン- オキシェチレン) ジォー ルを使用して得られるポリウレタン系エラスト マーであっても、必ずしも充分に満足しうる機 被的物性を有するとはいえないものである。 一 般にポリオキシアルキレンジオールのオキシェ

および/またはブチレンオキシド)の混合監量 比が約80/40~80/10である混合アルキレンオ キシドを付加して得られ、酸エチレンオキシド とプロピレンオキシドおよび/またはブチレン オキシドの残基の総計が少なくとも約80重量% であるポリオキシアルキレン系ジオールを使用 することを特徴とするポリウレタン系エラスト マーの製造方法。

本発明の特徴は、高分子量ジオールとしてエチレンオキシドとプロピレンオキシドおり、ガー はブチレンオキシドのランダムコポリリー 類を有し、かつエチレンオキシドの高いポリー ちんだい エチレンオキシドとプロピレントキシオールを例にして本発明を説明すると以下の様になる。

2 官能性開始剤にまずプロピレンオキシドを 付加した後エチレンオキシドを付加するか、逆 にまずエチレンオキシドを付加した枝プロピレ ンオキシドを付加して得られ、かつエチレンオ キシド/プロピレンオキシドの付加重量比が的 80/40~80/10であるプロックコポリマー状の ポリ (オキシエチレン- オキシプロピレン) ジ オールを使用して得られるポリウレタン系エラ ストマーは耐水性が極めた低い。しかも、本発 明における上記ランダムコポリマー状のポリ (オキシェチレン・オキシプロピレン) ジオー ルを使用して得られるポリウレタン系エラスト マーに比較して機械的物性も明らかに低い。こ の理由としては、オキシエチレン基の長い連鎖 が存在するとポリ (オキシエチレン- オキシブ ロピレン) ジオールの親水性が極めて高くなる に対して、たとえ全体に占めるオキシエチレン 基合量が同一であってもオキシエチレン基の産 鎖がオキシプロピレン基で分断されていると親 水性はあまり高くならないことが考えられ、エ ラストマーの機械的物性もこのオキシエチレン 基の連鎖の長さに関係しているものと予想され

加工する場合に制約が多かった。たとえば、射 出成形や押出成形などにおいて使用しうる成形 温度の巾が狭く、事実ポリオキシプロピレンジ オールを使用して得られるポリウレタン系エラ ストマーの射出成形や押出成形はほとんど不可 能に近かった。これに対し、本発明におけるオ キシエチレン基合量の高いポリ(オキシエチレ ン- オキシプロピレン) ジオールを使用して得 られるポリウレタン系エラストマーはこの触点 と分解開始温度の差が大きく、従って審融加工 が容易で射出成形や押出成形が可能となるもの である。なお、本発明において上記プロピレン オキシドに代えて、あるいはその一部としてブ チレンオキシド (即ち、1.2-ブチレンオキシド および/または2.3-プチレンオキシド)を使用 することができる。プロピレンオキシドの代り にプチレンオキシドを使用したポリオキシアル キレン系ジォールは耐水性を顕著に向上させる が极敏的物性は低下する傾向にある。

以下、本発明におけるポリオキシアルキレン

る。同様に、たとえ2官能性開始剤にエチレン オキシドとプロピレンオキシドの混合アルキレ ンオキシドを付加した後さらにエチレンオキシ ドを付加して得られるポリ(オキシエチレン・ オキシプロピレン) ジオールを使用したとして も、その末端オキシエチレン基の産類の存在に より耐水性等の物性が充分なポリウレタン系ェ ラストマーは得られない。本発明におけるポリ (オキシエチレン- オキシプロピレン) ジオー ルにおいて、オキシエチレン基合量が高くなる 程耐水性が低下する傾向にあるが、逆に破破的 物性は向上する傾向にある。一方、オキシエチ レン基合量が高くなる程ポリ(オキシエチレ ン・オキシプロピレン)ジオールの触点が上 り、約90重量%近くになると常温で固体となり 易く、取り扱いに不便を生じ易い。

さらに、オキシプロピレン基の割合の高いポリオキシアルキレン系ジオールを使用して得られるポリウレタン系エラストマーはその融点と分解開始温度との差が少なく従ってそれを溶融

系ジォールについてさらに詳しく説明する。な お、以下EOとはエチレンオキシドとオキシエチ レン基の関者をいい、POとはプロピレンオキシ ドとオキシプロピレン基(即ち、1.2-オキシブ ロピレン基)の両者、80とはプチレンオキシド とオキシブチレン基 (即ち1.2-オキシブチレン 基および/または2.3−オキシブチレン基)をい う。またPO-BOとは (POおよび/またはBO) を いう。本発明におけるポリオキシアルキレン系 ジォールは、 2 官能性開始剤にEOとPO - BOの程 合物を付加して得られるものである。この混合 物における混合重量比はEO/PO-BOで表して約 80/40~90/10であることが必要であり、前記 の理由により特に約80/40~80/20であること が好ましい。この混合アルキレンオキシドを付 加した後EOを付加して長いEO末始連鎖を生成さ せることは前記のように好ましくない。たとえ 最後にEO付加を行うとしてもその量は全ポリオ キシアルキレン系ジオールの的3重量%以上と なることはあってはならず、行うとしても実質

特開昭 61-238816 (4)

的に 0 (即ち約 1 重量%未満)であることが好 ましい。逆に、上記混合アルキレンオキシド付 加校少量のPOやBOを付加することは可能であ る。しかし、それらの量は10重量%以下が適当 であり、行ったとしても約5重量%以下が好ま しい。勿論、混合アルキレンオキシド付加後の EO、POあるいはBOの付加はあまり有利な効果を もたらすものではないので、超合アルキレンオ キシド竹加後のこれらアルキレンオキシドの付 加は行わない方が最も好ましい。なお、混合ア ルキレンオキシドの付加は2段以上に分けて行 うことができる。その場合、各段の混合アルキ レンオキシドは各アルキレンオキシドの種類や 混合割合が変化したものであってもよい。

本発明におけるポリオキシアルキレン系ジ オール中の上記型台アルキレンオキシドの残基 の割合は少なくとも約80重量%でなくてはなら ない。より好ましくは少なくとも約80重量%で ある。 残余の約20重量%未満は2官能性開始剤 の残基か、またはそれと上記載合アルキレンオ

環族 2 価アルコール、ピスフェノール A やピス フェノール S などの 2 価フェノールなどがあ る。2官館開始剤としてのポリオキシアルキレ ングリコールはEOやPOを有するものであり、特 にEOを多く有するものはポリオキシアルキレン 系ジオール全体としてEO連鎖の増大をもたら す。 従って、ポリエチレングリコールやEO合有 化合物を2官能性開始剤として用いる場合、そ のBO残基のポリオキシアルキレン系ジオール全 体に対する割合は約5重量%未満であることが 好ましく、特に約3重量%未満であることが好 ましい。他の2官能性開始剤の残基の割合は前 記のように約20重量%未満であり、特に10重 量%未満であることが好ましい。特に好ましい 2 官能性開始剤の分子量は約 250以下であり、 特にエチレングリコール、ジエチレングリコー ル、プロピレングリコール、ジプロピレングリ コール、トリプロピレングリコール、1.4-ブタ ンジオールおよび1.8-ヘキサンジオールであ る。なお、2官能性開始剤は2種以上併用して

キシド付加技に付加されたアルキレンオキシド の残ちの合計である。 2 官能性開始剤はジヒド ロキシ化合物(2価のアルコールやフェノー ル)や2価のアミンが適当であり、特にジヒド ロキシ化合物が好ましい。 2 価のアルコールと しては、脳肋族2価アルコール、脳環族2価ア ルコール、芳香성を有する2価アルコールなど があり、2個のフェノールとしては単核ジフェ ノールや多枝ジフェノールがある。好ましく は、炭素数2-8のアルキレンジオール、モノ あるいはポリオキシアルキレンジオールなどの 脂肪族2価アルコールである。具体的には、エ チレングリコール、ジエチレングリコールや飽 のポリエチレングリコール、 プロピレングリ コール、ジプロピレングリコールや他のポリプ ロピレングリコール、1.4-ブタンジォール、 1.2-プチレングリコール、ネオペジチルグリ コール、あるいは1.8-ヘキサンジオールなどの **贈助 族 2 価アルコール、 シクロヘキシレンジ** オールやシクロヘキサンジメタノールなどの脂

使用することができる。

上記2官能性開始剤に前記アルキレンオキシ ドを通常触媒存在下に付加することによりポリ オキシアルキレン系ジオールが得られる。触媒 としてはアルカリ金属の水酸化物、酸化物、炭 酸塩などや第3級アミンなどの塩基性触媒や3 ファ化ホウ素やヘテロポリ酸などの酸性触媒な どがある。得られるポリオキシアルキレン系ジ オールの水酸基価は25~120 (分子量約4500 ~ 800)が 遺 当であり、 特に約 40~ 80 (分子 量約 2800~1400)が軒ましい。また、本発明におけ るポリオキシアルキレン系ジオールは2種以上 を併用することができる。さらに、本発明にお けるポリオキシアルキレン系ジオールは2種以 上を併用することができる。さらに、本発明に おけるポリオキシアルキレン系ジオールは、そ れを使用して得られるポリウレタン系エラスト マーの機械的物性を大巾に低下させない限り少 量の他の高分子量ジオールと併用することも可 能である。

銀伸長剤は2価の低分子量化合物であり、、 る。 分子量は約 300以下が適当であり、、 年 200以下が適当であり、、 は 200以下が過去でありては は 200以下が超生でありては は 300以下が過去でした ジオールとして 200以下が 300以下が 300以下が 300以下が 300以下が 300以下が 300以下が 300以下が 300以下 300以下

上記鎖伸長剤の使用量は、高分子量ジオール 1 モルに対して 1~15倍モルが適当であり、そ の内でも約 2~10倍モルが好ましい。最も好ま しくは、約 3~8 倍モルが最も好ましい。

ジィソシアネート化合物としては、芳香族、 脂肪族、あるいは脂環族の種々のジイソシア

上記原料を使用し、ワンショット法、プレポリマー法、準プレポリマー法などの方法によってポリウレタン系エラストマーが製造される。 通常のワンショット法や反応射出成形法と呼ばれるワンショット法を採用することができるが、 本発明においては特にプレポリマー法や準プレポリマー法の採用が好ましい。プレポリ

ネート化合物を使用しうる。たとえば、ジフィンシート、トリレンジインシート、トリレンジインシート、キシリレンアネート、インティンシート、メチレンジイン・スチレンがある。また、インティンシート、メチレンがある。また、インシート、メチレンがある。を選に、カートの合物は2種のイン・ストインでは、1、2種の合計であり、特に約0.8~1.1をルが行ましい。

ポリウレタン系エラストマーは上記3種の必須原料から得られるが、他に副原料を併用してもよい。副原料としては、たとえば触媒、充填剤、強化材、安定剤、着色剤、架橋剤、発泡剤などがある。触媒としては有機金属化合物(特に有機スズ化合物)や第3級アミンが適当であ

マー法や準プレポリマー法の場合、溶媒を使用 してエラストマーを形成することもできる。本 発明により得られるポリウレタン系エラスト マーは通常勢可牺牲のエラストマーである。上 記御権朝を併用することにより架構型ポリマー 構造を有するポリウレタン系エラストマー(熱 硬化性ポリウレタン系エラストマーと通称され ているもの)を得ることができる。しかし、本 発明においては、特に機械的物性の面で熱可塑 性ポリウレタン系エラストマーであることが好 ましい。架橋前を少量使用しても熱可塑性のポ リウレタン系エラストマーを製造しうるが、架 橘 剤 は通 常 使用 され ない。 なお、 ポリウ レ タ ン 系エラストマーの製造時、キャスト等により直 接シート、フィルム、その他の成形品を得るこ とができ、また、一度ポリウレタン系エラスト マーの粉末や粒子などからなる成形素材を製造 し、これを押出成形や射出成形などにより成形 品を製造することも可能である。

以下に本発明を実施例等により具体的に説明

するが、本発明はこれら実施例にのみ限定されるものではない。

[合成例]

上記と同じ方法により、EO/POの重量比を変えてジオールC、D、F、I、およびJを製造した。同様にPOの代りにBO(1.2-ブチレンオキッド)を使用してジオールLを製造した。

させたことを示し、「PO+EO」はPO反応後にEOを反応させたことを示し、「EO+PO」はEO反応後にPOを反応させたことを示す。

また、比较のため、下配市販のジォールM。 Nを使用した。

ジオールM: 水酸基価約580gKOH/g のポリオ キシテトラメチレングリコール (三菱化成(株) 製: " PTHG-2000")

ジォール N : 水酸基価約56ngKOH/g のポリ (1.4-ブチレンアジペート) ジオール(日本ポリウレタン (株) 製: "N-4010") これらジォールの物性等を下記第1表に示す。

□ 合成例 I の装置、原料、手頭において、アルキレンオキシドが配合物でなくまずPOを 2,1188 導入し反応させた後、EOを,732g 導入して反応 させること以外は、合成例 I と同様にジオール を合成した。得られたジオールをジオールBと いう。

POとEOの 重畳比を変える以外は同じ方法により ジオール G を経益した。また、POとEOの 反応 関を変えて同様にジオール H を望益した。

これらジオールの物性等を下記第1表に示す。

 T ルキレンオキシドとしてPOのみ、あるいは EOのみを使用し、合成例 I と同じ方法でジオー ル A およびジオール K を 23 造した。これらジ オールの物性等を下配第 1 表に示す。

なお、下記第1妻中「アルキレンオキシドの 種類」の棚の「EP/PO」あるいは「EO/BO」の 表記はEOとPO(あるいはBO)とを題合して反応

生成ジオール	外間 (25で)	液体	-	*-	+	+	+	+	-	-	田子	-	被体
	木餓基価	56.3 agKOH/g	*	*	*	"	"	*		*	*		*
	木色	56.3	55.8	56.1	56.3	55.9	56.5	56.2	56.4	56.1	57.1	55.9	55.9
· 日本/00/ 05	EO/PO蚕母比		45/55	45/55	50/50	60/40	70/30	80/20	80/20	80/20	90/10	100/0	70/30
15 A 48 A 15 115	重合鎖の移類		プロック	ランダム	+	+	+	70,0	+	ランダム	+	ı	ランガム
アルキレンオ	キシドの袖類	P003	90→E0	E0 / P0	-	-	-	P0→£0	E0→P0	E0 / P0		E003	E0 / B0
1	#												
-	ンオールの名称	ジオールA		ပ		ப	Œ,	U	Ξ	-	7	×	1

第 1 表

-124-

実施例、比較実施例

前記ジオールA~N 100部に、4,4′-ジフェニルメタレジイソシアネート(MDI)77,8 部を加え、80℃にて窒素雰囲気中で批拌しながら3時間保持し、ブレポリマーを得た。次いで、70℃に調温した上記プレポリマーに1.4ブタンジオール 22,2部を加え放拌しながら減圧下脱池し、80℃にて鋳型に流し込み、 130℃で5時間硬化させた。得られたポリウレタンエラストマーシートを25℃、湿度50の雰囲気にて、7日間静置後、各種物性を測定した。得られた結果を下記第2表に示す。

実施例 1 ~ 4 は比較例 1 ~ 6 にくらべ抗張力が大きく、また比較例 7 にくらべ、耐水性に優れている。実施例 5 は特に耐水性が優れている。

比較例9のポリエステルジオールと比較しても、機械的特性はや、劣るが、耐水性に優れ、 比較例8のポリオキシテトラメチレンジオール と同様パランスのとれた物性を有していること がわかる。

第 2 表

	ジオールの	硬度	抗强力	伸び	引裂強度	(注1) 摩耗率 (mg)	(注2) 耐水性。伊
	種女	[シェアA]	(kg/cm')	(%)	(kg/cm)	(ng)	对水性分钟
比較例1	ジオール	98	351	538	126	127	540
// 2	// I	94	360	540	120	118	390
" 3	" (94	385	535	120	105	475
// 4	// 1	94	410	538	115	97	462
実施例 1	// 1	94	520	535	122	80	450
// 2	" 1	94	549	521	128	74	390
比較例 5	" (94	352	520	115	115	200
<i>"</i> 6	// 1	1 94	350	523	120	118	245
実施例3	"	95	545	515	125	78	310
// 4	" .	95	550	535	128	72	210
比較例7	" 1	C 98	580	550	135	70	110
実施例 5	"	95	420	490	98	104	630
比較例8	" 1	4 97	590	543	183	51	454
<i>"</i> 9	"	V 96	890	470	182	55	(往3)
3	I	` "	1 ***	1	'""	1	1

- (注1)摩耗輪 H22使用。摩耗量が少ない程良好。
- (注2)85℃水中で30日間放置後の伸び。伸びが大きい程良好。
- (注3)耐水性試験後には既に形状を保持していなかった。

[発明の効果]

本発明によりポリテトラメチレングリコールのように機械的特性や耐水性等に優れたバララスのとれた物性を有するポリウレタンストマーを安価なポリエーテル系ジオールようのできるようになり、従来、ポリエーをのボリウレタン系エラストマーでは元といるのポリウレタン系エラストマーを通じているのが野への応用が可能となると

また、接着剤、コーティング材への応用も考 えられる。

> 代理人 内 田 明 代理人 萩 原 亮 一